Photographic recording material

Publication number: EP0762197

Publication date:

1997-03-12

Inventor:

HAGEMANN JOERG DR (DE); HELLING GUENTER DR

(DE); WEBER BEATE DR (DE)

Applicant:

AGFA GEVAERT AG (DE)

Classification:

- international:

G03C7/00; G03C1/005; G03C1/815; G03C7/388;

G03C7/00; G03C1/005; G03C1/815; G03C7/388; (IPC1-

7): G03C1/815; G03C1/005; G03C7/388; G03C7/392

- european:

G03C1/005; G03C1/815C; G03C7/388S

Application number: EP19960113618 19960826 Priority number(s): DE19951032889 19950906

Also published as:

U\$5674668 (A1)
JP9106039 (A)
DE19532889 (A1)
EP0762197 (B1)

Cited documents:

DE2113833
US5462846
EP0099861
US4203716
US5370982

more >>

Report a data error here

Abstract of EP0762197

- In colour photographic material with a base and red-, green- and blue-sensitive Ag halide (AgX) emulsion layers and opt. light-insensitive layers, at least one of the layers contains a combination of 2-phenyl-4-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine(s) of formula (I) as UV absorber and low-mol. or polymeric oil former(s) (II) contg. acid gps.; in which R<1>, R<3> = H, halogen, OH, SH, alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, acyloxy, alkylthio, arylthio, -NR<5>R<6>, alkoxycarbonyl, carbamoyl or sulphamoyl; R<2> = H, OH, halogen or alkyl; R<4> = alkyl, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio or an opt. substd. phenyl gp. of the formula; R<5> = H, alkyl or aryl; R<6> = H, alkyl, aryl, acyl, alkoxycarbonyl, carbamoyl, sulphamoyl or sulphonyl; m, n, o = 1, 2, 3 or 4.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



EP 0 762 197 A1 (11)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(21) Anmeldenummer: 96113618.1

(22) Anmeldetag: 26.08.1996

(51) Int. Cl.6: G03C 1/815, G03C 1/005, G03C 7/392, G03C 7/388

(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB**

(30) Priorität: 06.09.1995 DE 19532889

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

 Hagemann, Jörg, Dr. 51061 Köln (DE)

· Helling, Günter, Dr. 51519 Odenthal (DE)

· Weber, Beate, Dr. 42799 Leichlingen (DE)

(54)Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

(57)Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, das in mindestens einer seiner Schichten eine Kombination aus mindestens einem UV-Absorber der Formel I und mindestens einem niedermolekularen oder polymeren säuregruppenhaltigen Ölbildner, z.B. der Formel T-(R²¹-(Q¹)_p]_a-X²¹-OH (II) enthält, weist eine verbesserte Absorption für UV-Licht auf.

$$(R^3)_n$$
 R^2
 $(R^1)_m$
 R^4
 (I)

In Formel I bedeuten

R¹ und R³ H, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, -NR5-R6, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl;

 R^2 H, Hydroxy, Halogen oder Alkyl;

R⁴ Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Aryloxy, Arylthio oder einen Rest der Formel

$$\mathbb{R}^2$$
 \mathbb{R}^3

H, Alkyl oder Aryl;

R⁶ H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfonyl;

m, n und o 1, 2, 3 oder 4,

wobei mehrere Reste ${\sf R}^1$, ${\sf R}^2$ und ${\sf R}^3$ gleich oder verschieden sind; In Formel II bedeuten:

X²¹

T H oder ein Segment eines Polymergerüstes;

Q1 und Q2 -O- oder -NR²²-;

R²¹ Alkylen oder Arylen;

R²² H, Alkyl oder Aryl;

p, q und r 0 oder 1.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial das in einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder einer nicht-lichtempfindlichen Schicht einen UV-Absorber und einen Ölbildner enthält.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

Es ist auch bekannt, daß die durch chromogene Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe in unterschiedlichem Ausmaß unter dem Einfluß der Umweltbedingungen gewisse Veränderungen erleiden. Besonders auffällig ist dies, was die Einwirkung von Licht und insbesondere UV-Licht betrifft.

Aus EP-A 0 520 938, EP-A 0 530 135 und EP-A 0 531 258 ist es bekannt, Hydroxyphenyltriazin-UV-Absorber mit Hilfe hochsiedender Lösungsmittel in Gelatineschichten zu dispergieren.

Hydroxylphenyltriazin-UV-Absorber zeichnen sich durch eine hohe Lichtstabilität und einen hohen spezifischen Extinktionskoeffizienten in verdünnter Lösung aus der deutlich höher ist als der der üblicherweise eingesetzten Hydroxyphenylbenztriazol-UV-Absorber. Die Dispergierung in Gelatineschichten mit Hilfe der üblichen hochsiedenden Lösungsmittel führt jedoch zu einer deutlichen Erniedrigung der spezifischen Extinktionskoeffizienten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Ölbildner bereitzustellen, die die Absorptionseigenschaften von Hydroxyphenyltriazin-UV-Absorbern verbessern.

Es wurde gefunden, daß die Absorptionseigenschaften von mit hochsiedenden Lösungsmitteln emulgierten Hydroxyphenyltriazin-UV-Absorbern verbessert werden können, wenn als hochsiedende Lösungsmittel (Ölbildner) Verbindungen mit mindestens einer Säuregruppe verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und darauf angeordnet mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weiteren nicht-lichtempfindlichen Schichten, das in mindestens einer seiner Schichten einen UV-Absorber enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es in mindestens einer seiner lichtempfindlichen oder nicht-lichtempfindlichen Schichten eine Kombination aus mindestens einem UV-Absorber der folgenden allgemeinen Formel I und mindestens einem niedermolekularen oder polymeren säuregruppenhaltigen Ölbildner enthält:

$$(R^3)_n$$
 R^2
 $(R^1)_m$
 R^4
 $(I),$

45 worin bedeuten

R¹ und R³ H. Halogen, Hydroxy, Mercapto, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, -NR⁵-R⁶, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl;

50 R² H, Hydroxy, Halogen oder Alkyl;

R⁴ Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Aryloxy, Arylthio oder einen Rest der Formel

55

20

$$\mathbb{R}^2$$
 \mathbb{R}^3

10

 R^5

H, Alkyl oder Aryl;

 R^6

H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfonyl;

15 m, n und o

(gleich oder verschieden) 1, 2, 3 oder 4,

und worin mehrere Reste R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind.

Die Alkyl- und Arylgruppen können weiter substituiert sein.

Bei den niedermolekularen oder polymeren säuregruppenhaltigen Ölbildnern handelt es sich insbesondere um Verbindungen der Formel II

$$T-[R^{21}-(Q^1)_p]_q-X^{21}-OH$$

(II).

25 worin bedeuten:

 X^{21}

30

20

35

v 1

45

Hoder ein Segment eines Polymergerüstes;

Q1 und Q2

-O- oder -NR²²-;

R²¹

Alkylen oder Arylen;

R²²

H, Alkyl oder Aryl;

p, q, und r

(gleich oder verschieden) 0 oder 1.

Die durch R²¹ dargestellten Alkylen- und Arylenreste und die durch R²² dargestellten Alkyl- und Arylreste enthalten bis zu 20 C-Atome und können ihrerseits weitere Substituenten tragen. Beispiele solcher Substituenten sind Halogenatome, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Acyloxygruppen, Alkoxygruppen, Acyloxygruppen, Alkoxygruppen, Acyloxygruppen, Alkoxygruppen, Acyloxygruppen, Harnstoffgruppen, weitere Säuregruppen und Alkylseitenketten. Insbesondere können Alkyl- und Alkylengruppen durch Sauerstoffatome unterbrochen sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht T (in Formel II) für H und q für 1. In diesem Fall handelt es sich um niedermolekulare säuregruppenhaltige Ölbildner mit mindestens 10 C-Atomen. Beispiele solcher niedermolekularer Ölbildner sind im folgenden angegeben (Verbindungen II-1 bis II-19).

5	П-1	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
10	II-2	O C ₆ H ₁₃ (HO) ₂ -P-O-CH ₂ -CH-C ₈ H ₁₇
15	II-3	HO -P $\left(O - C_5H_{11}-t\right)^2$
20	П-4	O H HOP-(N-C ₁₂ H ₂₅) ₂
25 30	II-5	O (HO) ₂ P — C ₁₈ H ₃₇
35	II-6	O C ₈ H ₁₇
40	II-7	$HOSO_2$ - $C_{16}H_{33}$
	II-8	C_8H_{17} $ HO_3S-CH_2-CH-C_{10}H_{21}$
45		3 10' '21

$$II-9 \qquad HO_{3}S \longrightarrow NH-CO-C_{11}H_{23}$$

$$II-10 \qquad HO_{3}S \longrightarrow O-C_{13}H_{27}-i$$

$$II-11 \qquad C_{2}H_{5}$$

$$HO_{3}S-N-(CH_{2}-CH-C_{4}H_{9})_{2}$$

$$II-12 \qquad HO_{2}S \longrightarrow NH-CO-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-O-C_{4}H_{9}$$

$$II-13 \qquad HO_{2}S-C_{18}H_{37}$$

$$II-14 \qquad HO_{2}C-C_{17}H_{35}$$

$$II-15 \qquad HO$$

$$iH_{27}C_{13}-O_{2}C \longrightarrow COOH$$

$$H_{37}C_{16} \longrightarrow COOH$$

$$II-16 \qquad COOH$$

$$H_{37}C_{16} \longrightarrow COOH$$

$$II-17 \longrightarrow COOH$$

$$COOH \longrightarrow C_{2}H_{5}$$

$$COOH \longrightarrow COOH$$

$$CO$$

$$HO_2C - \left(\begin{array}{c} H & 0 \\ N - C - N \\ \end{array}\right) - \left(\begin{array}{c} O \\ N - C - N \\ H \end{array}\right) - \left(\begin{array}{c} O \\ N - C - N \\ \end{array}\right) - \left(\begin{array}{c} O \\ N - N \\ \end{array}\right) -$$

10

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht T (in Formel II) für ein Segment eines Polymergerüstes. Es handelt sich dann bei dem erfindungsgemäß verwendeten säuregruppenhaltigen Ölbildner um ein Polymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten (Segmenten), die mindestens eine Gruppe der Formel

15

enthalten, wobei q vorzugsweise für 0 steht. Geeignete Polymere sind Copolymerisate oder Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte mit einer Säurezahl von 10 bis 200, vorzugsweise 40 bis 150. Beispiele für geeignete Monomere mit sauren Gruppen bei Copolymerisaten sind: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Methacylamidundecansäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Sulfoethylmethacrylat, Vinylbenzoesäure, Methacrylamidopropylphosphat, Styrolsulfonsäure, Acrylamidohexancarbonsäure, Bernsteinsäurehalbester von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten, Phthalsäurehalbester von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten.

Beispiele für Comonomer ohne saure Gruppen sind Glycidylmethacrylat, N(m-Hydroxyphenyl)methacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Phenyl-1-vinylimidazol, 2-Hydroxypropylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-(1,1-Dimethyl-3-dimethylaminopropyl)acrylamid, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Vinylimidazol, N-Vinyl-e-caprolactam, p-Methansultonamidostyrol, N-Methylmethacrylamid, Methacrylamid, N-(3-Oxo-n-butyl)maleinimid, Maleinimid, N-(2-Aminoethyl)methacrylamidhydrochlorid, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methacryloylharnstoff, N-(3-Aminopropyl)methacrylamidhydrochlorid, N-(2-Amino-2-methylpropyl)methacrylamid, Acrylnitril, α-Chloracrylnitril, Methacrylnitril, N-(2-Hydroxypropvl)methacrylamid, N-Acryloylpiperidin, N-Vinylsuccinimid, N-Vinylphthalimid, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-(5-Ethyl-2-pyridyl)ethylacrylat, N-(3-Methacryloyloxypropyl)thioharnstoff, N-Vinyl-2-pyrrolidon, p-Aminostyrol, 2-(N,N-Dibutylamino)ethylacrylat, N-(4-Vinylphenyl)thioharnstoff, 3-Acrylamido-2-oxotetrahydrothiophen, N-(4-Methacryloyloxyphenyl)methansulfonamid, 1,1-Dicyan-4-[N-(t-butyl)-N-(2-methacryloyloxyethylamino)-1,3-butadien, N-(g-Sulfamoylphenyl)maleinimid, N-Methacryloyl-p-toluensulfonamid, N-(4-Vinylphenyl)-N'-methylthioharnstoff, 2-Acrylamido-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Methylacrylamid, 2-Ureidoethylvinylether, N-Methacryloyl-N'ureidoacetylhydrazin, N-Vinyl-N'-(2-hydroxyethyl)succinamid, 2-Methyl-5-vinylpyridin, N-Vinyl-N'-(2-amino-2-methylpropyl)succinamid, N-Vinylcarbazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Isopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, 2-(2-Chlor-4,6-dimethylphenyl)-5-acrylamidopyrazolin-3-on, 2-(Diethylamino)ethylacrylat, 3,6-Dimethyl-3,6-diazoheptvlacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat, 3-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, Acrylamid, N-(3-Methyl-5-oxo-3-heptyl)acrylamid, N-(2-Methyl-4-oxo-2-pentyl)acrylamid, N-Methyl-2-aminoethylmethacrylathydrochlorid, Allylalkohol, N-Acryloylmethioninmethylester, N-Methylolacrylamid. N-(3- oder -5-Hydroxymethyl-2-methyl-4-oxo-2-pentyl)acrylamid, Bis(1-Dimethylaminoethyl)methylmethacrylat, N-(Isobutoxymethyl)acrylamid, N-(Isobutoxymethyl)methacrylamid, N-(m- und p-Vinylbenzyl)-N,N-dimethylamin, mund p-Vinylbenzylalkohol, 2-Poly(ethylenoxy)ethylacrylat, Ethylacrylamidoacetat, Methacryloyloxypolyglycerin, 2-(t-Butylamino)ethylmethacrylat, 3-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, 3-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, 3-(Diethylamino)propylacrylat, 4-(Diethylamino)-1-methylbutylacrylat, 4-[N-(2-Acryloyloxyethyl)-N-ethylamino]-1,1dicyan-1,3-butadien, 1,1-Dicyan-4-[N-(1,1-dimethylethyl)-N-(2-methacryloyloxyethyl)amino]-1,3-butadien, 1,1-Dicyano-4-([N-(1-dimethylethyl)-N-(2-methacryloyloxyethylcarbamoylethyl)amino]-1,3-butadien, N,N-Diethyl-5-(m-und p-vinylphenyl)-3-keto-pentanoylamid, t-Pentylacrylat, n-Pentylacrylat, 3-Pentylacrylat, n-Butylacrylat, Benzylacrylat, t-Butyl-acrylat, 3-Oxo-n-butylacrylat, t-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclopentylacrylat, Cetylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclopentadien, Butadien, 2-Norbornylmethylacrylat, 2-(p-Toluensulfonyloxy)ethylacrylat, trans-1,2-Dichlorethylen, Norbornylmethylmethacrylat, Diethylmethacryloylmalonat, Dimethyl-α-methylenglutarat, Ethylmethacrylat, Ethylen, g-Chlorstyrol, Vinylthio(methylthio)methan, 1-Vinylthio-4-methylthiobutan, Isobutylacrylat, Ethyl-N-acryloylglycin, Ethyl-

5-(m- und p-vinylphenyl)-3-ketopentanoat, Methyl-5-(m- und p-vinylphenyl)-3-ketopentanoat, N-(3,6-Dithiaheptyl)acrylamid, 2-Ethylhexylacrylat, Bis(Cyclohexylmethyl)-a-methylenglutarat, n-Hexylmethacrylat, 3-Ethyl-1-methylbutylacrylat, N-(3,6-Dithiaoctyl)-acrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Isobornylmethacrylat, 6-(m- und p-vinylphenyl)-2.4hexandion, Diisobutyl-a-methylenglutarat, Chloropren, Bis-(2-thiabutyl)methylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylme-

thacrylat, 3-Oxo- \underline{n} -butylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, \underline{t} -Butyl-5- $\underline{(m)}$ und \underline{p} -vinylphenyl)-3-ketopentanoat, Lau $rylacrylat, \ Laurylmethacrylat, \ Methyl-\alpha-chloracrylat, \ Methylmethacrylat, \ Methylvinylketon, \ 3-Methyl-2-rylat, \ Methylmethacrylat, \ Methylmethac$ nitropropylacrylat, 2-(3-Nortricyclylmercapto)ethylmethacrylat, 1-Vinylthio-3-methylthiopropan, 5-Norbornen-2-ylmethylmethacrylat, N-(1,1-Dimethyl-3-methylthiopropyl)acrylamid, 2-Methyl-2-nitropropylmethacrylat, 5-(oder 6-)Methylmercapto-2-norbornylmethylmethacrylat, 3,7-Dithio-1-octen, 3-Methyl-2-norbornylmethylmethacrylat, 4-Methyl-2-propyipentylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octadecylacrylat, n-Octadecylmethacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Eth thylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methox lat, 1,3,6-Octanen, Ethylacrylat, Propylacrylat, 2-Cyanethylacrylat, Dicyclopentenylacrylat, 2,2,2-Trifluorethylacrylat, Phenylacrylat, Isopropylacrylat, n-Propylmethacrylat, N-(1,1-Dimethyl-3-ethylthiopropyl)acrylamid, N-(3-Thiabutyl)acrylamid, N-(3-Thiaheptyl)acrylamid, 2,5-Dichlorsryrol, N-[2-(4-t-Butylphenylthio)ethyl]acrylamid, N-(2-Phenylthioethyl)acrylamid, N-[2-(p-Tolylthio)ethyl]acrylamid, n-Hexylacrylat, N-(1,1-Dimethyl-2-methylthioethyl)acrylamid, 2-Methacryloyloxyethyltosylat, N-(3-Thiabutyl)methacrylamid, Styrol, N-[2,2-Bis(ethylthio)ethyl]acrylamid, sec.-Butylacrylat, p-Bromosryrol, o-Chlorosryrol, p-Fluorosryrol m-Chlorostyrol, p-t-Butylstyrol, m- und p-(2-Thiapropyl)styrol, 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat, 2-(Ethylsulfinyl)ethylacrylat, Trichlorethylen, 2,2-Dimethylbutylacrylat, Neohexylacrylat, 3-Thiapentrylacrylat, N-(3-Thiapentyl)methacrylamid, 3-Thiapentylmethacrylat, N-(3-Thiapentyl)acrylamid, N-1-Butylacrylamid, Vinylacetat, Vinylbromid, Butylvinylether, Vinylidenbromid, Vinylchlorid, Vinylethylthioacetat, Vinylisobutyrat, Vinylchloracetat, Vinyl-2-ethylhexanoat, m- und p-Vinyltoluol, 1-Brom-1-chlorethylen, Vinylneodecanoat, 3,4-Dichlorstyren, Dimethyl-2-methyl-1,3-butadienylphosphat, Dimethyl-1-propen-2-yl-phoshiat, α-Methylstyrol, Methacryloyloxyethyltrifluoracetat, N-Phenylmaleinimid, N-(p-Chlorphenyl)maleinimid, Methylvinylether, 2-(Methoxymethoxy)ethylacrylat, Vinylbenzylacetat.

Beispiele für polymere säuregruppenhaltige Ölbildner gemäß der Erfindung sind im folgenden angegeben (P-1 bis P-10).

25

30

35

40

45

50

			Säurezahl
10	P-1	COOC ₂ H ₅ COOH COOH	63
	P-2	$ \begin{bmatrix} CH_2 - CH - CH_2 -$	40
25	P-3	$ \begin{array}{c c} & \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \hline & \text{CH}_2\text{-CH} \\ \hline & \text{COOC}_3\text{H}_7\text{I} \\ \hline & \text{COOC}_6\text{H}_{13} \\ \hline & \text{COOC}_6\text{H}_{13} \end{array} $	38
30	P-4	$ \begin{array}{c c} CH_3 \\ CH_2 - CH \\ COOC_4H_9 \end{array} $ $ \begin{array}{c c} CH_2 - CH \\ COOC_4H_9 \end{array} $ $ \begin{array}{c c} CH_2 - CH \\ COOC_4H_9 \end{array} $	30
40	P-5	CH ₂ —CH———————————————————————————————————	97
45 50	P-6	$ \begin{array}{c c} & CH_3 \\ & CH_2 - CH \\ & COOC_4H_9 \end{array} $ $ \begin{array}{c c} & CH_2 - CH \\ & COO - CH_2 \end{array} $ $ \begin{array}{c c} & CH_2 - C \\ & COOH \end{array} $	64

		Säurezah
P-7	$ \begin{array}{c c} & CH_2 & CH & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & CH_2 & COOCH_3 & COOCH_3 & COOCH_3 \end{array} $	65
P-8	COO - CH ₂ CH CH ₂ CH CH ₂ CH COOH COOH 12	52
P-9	$ \begin{bmatrix} CH_2 & CH & CH_2 & CH_3 \\ COOC_4H_9 \end{bmatrix}_{68} \begin{bmatrix} CH_2 & C & C & COOH \\ COOH & COOH \end{bmatrix}_{32} $	155

P-10: 2:1-Umsetzungsprodukt aus Pyromellithsäure und einem Polyesterdiol, bestehend aus Adipinsäure, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol (n_D (20°C) = 1,472, η (50°C) = 2000 bis 3000 mPa·s, d₂₀ = 1,100 bis 1,115 g/ml)

Weitere geeignete polymere säuregruppenhaltige Verbindungen der Formel II sind Polyestercarbonsäuren, die blockartig aufgebaut sind, wobei jeweils auf einen hydrophoben Polyesterblock ein hydrophiler Block mit zwei freien Carboxylgruppen folgt. Solche Polyestercarbonsäuren sind beispielsweise beschrieben in DE-A-38 30 522. Geeignet sind beispielsweise die dort beschriebenen Polyestercarbonsäuren I-1 bis I-13.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entsprechen die Hydroxyphenyl-UV-Absorber der Formel III

50

45

35

5

$$(R^{35})_{t}$$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$
 $(R^{35})_{t}$

worin bedeuten

R³¹

5

H, Alkyl, Aryl oder Acyl;

R³², R³⁵ und R³⁸

Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio oder Acylamino;

R³³, R³⁴, R³⁶ und R³⁷

(gleich oder verschieden) H, -OH oder einen Rest wie R32;

s, t und u

0, 1 oder 2.

Ein durch R31 bis R38 dargestellter oder darin enhaltener Alkylrest kann geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein und 1 - 36, vorzugsweise 1 - 20 C-Atome enthalten. Ein durch R³¹ bis R³⁸ dargestellter oder darin enthaltener Alkyloder Arylrest kann seinerseits substituiert sein; mögliche Substituenten sind die für R32 angegebenen Gruppen. Ein durch R31 bis R38 dargestellter oder darin enthaltener Acylrest kann abgeleitet sein von einer aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäure, einem Kohlensäurehalbester, einer Carbamin- oder Sulfaminsäure, einer Phosphor- oder Phosphonsäure. Mehrere Reste R³², R³⁵ und R³⁸ können gleich oder verschieden sein; diese Reste stehen vorzugsweise für Alkyl, Aryl, Acylamino, Acyloxy, Halogen und/oder Alkoxy.

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die folgenden

35

40

45

50

I-1
$$R_A = R_B = R_C = -CH_2 - CH_2 - CH_2 - O-C_8H_{17}$$

I-2
$$R_A = R_B = R_C = -CH_2 - CH_1 - C_6H_{13}$$

OH

25 I-3
$$R_A = R_B = -C_4H_9$$
-s, $R_C = -C_{13}H_{23}$ -i

I-4
$$R_A = -CH_2 - CH_2 - CH_2 - O - C_4H_g-s$$
,
OH

$$R_{\rm B} = -CH_2 - CH - -CH_2 - O - CH_3$$

$$OH \qquad C_3H_7$$

$$R_{C} = R_{A}, R_{B} (1:1)$$

I-5
$$R_A = -CH_2 - CH_2 - CH_$$

I-6
$$R_A = R_B = R_C = -CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$
OH
 C_2H_5

5

OH NNN

N

N

N

N

(V)

$$R_{B}O$$

HO

 R_{A}
 $R_{A} = R_{B} = {-CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{$

I-11
$$R_A = \begin{array}{c} -CH_2 - CH - -CH_2 - O - C_4H_9 - s \\ I \\ OH \end{array}$$

$$R_{\rm B} = -CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$$
oh

40
$$CH_3$$
 CH_3 OH_4 $OCC_{(10.16)}H_{(21.33)}$

ÓН

I-13 I-14 ОН I-15 ΟН

I-16 CH_{3} $O-CH-CH_{3}$ CH_{3} CH_{3}

25 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 C_2H_5 C_2H_5

I-18 $C_{2}H_{5} - N - C_{2}H_{5}$ OH $C_{3}H_{5} - C_{4}H_{5}$ OH $C_{4}H_{5} - C_{4}H_{5}$ OH $C_{5}H_{5} - C_{5}H_{5}$ OH $C_{7}H_{5} - C_{7}H_{5}$ OH $C_{7}H_{7} - C_{7}H_{5}$ OH $C_{7}H_{7} - C_{7}H_{7}$

55

Erfindungsgemäß werden die niedermolekularen oder polymeren säuregruppenhaltigen Ölbildner als Ölbildner für die Hydroxylphenyltriazin-UV-Absorber der Formel I verwendet, d.h. säuregruppenhaltige Ölbildner und der UV-Absorber der Formel I werden zweckmäßigerweise in Form eines gemeinsamen Emulgates in der Gießlösung für die betreffende Schicht dispergiert. Die Einsatzmengen betragen für alle Schichten zusammen 50 bis 1.500 mg/m², vorzugsweise 200 bis 700 mg/m² für den UV-Absorber und 50 bis 1.500 mg/m², vorzugsweise 100 bis 500 mg/m² für den säuregruppenhaltigen Ölbildner. Die Kombination aus Hydroxylphenyltriazin-UV-Absorber der Formel I und säuregruppenhaltigen Ölbildner wird bevorzugt oberhalb oder in der von Schichtträger am weitesten entfernten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht verwendet.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist deutlich verbesserte Absorptionseigenschaften im Bereich des UV-Lichts auf. Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Ölbildner dispergierten Hydroxylphenyltriazin-UV-Absorber weisen eine deutlich höhere Absorption auf, im Vergleich zu der Dispergierung mit herkömmlichen Ölbildnern. Damit gibt sich die Möglichkeit bei gleicher Wirkung geringere Mengen einzusetzen und hierdurch die Schichtdicke zu reduzieren.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dunne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

40

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigen-

schaften werden in J. Int. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 - 193 beschrieben.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidationsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z.B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 μm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

50

Probe 1

Auf einem Schichtträger aus transparentem Polyester werden die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgebracht. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m².

1. Schicht (Substratschicht)

0,10 g Gelatine

2. Schicht (UV-Schicht)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1,00 g Gelatine

0,44 g UV-Absorber I-1 0,44 g Dibutylphthalat (DBP)

3. Schicht (Schutzschicht)

0,50 g Gelatine

0,09 g Härtungsmittel XH-1

o N-co N-so,

Anschließend wird das langwelligste Absorptionsmaximum (λ_{max}) und die Extinktion bei λ_{max} (E(λ_{max})) bestimmt (Tabelle 1).

Proben 2 bis 13

Die Proben 2 bis 13 werden hergestellt wie Probe 1 mit dem Unterschied, daß in der 3. Schicht der UV-Absorber und der Ölbildner (DBP) gegen die in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen ausgetauscht werden.

Tabelle 1 (V = Vergleich, E = erfindungsgemäß)

5					
	Probe	UV-Absorber	Ölbildner	λ _{max} [nm]	E (λ _{max})
	1 (V)	I-1	DBP	355	1,96
10	2 (E)	I-1	II-17	356	2,41
4.7	3 (V)	I-1	COF-1	355	1,94
	4 (E)	I-1	P-6	355	2,39
15	5 (V)	I-4	COF-2	356	2,03
	6 (E)	I-4	COF-3/II-1 (1:1)	356	2,61
	7 (V)	I-4	COF-1	356	1,98
20	8 (E)	I-4	P-10	357	2,47
	9 (V)	I-7	COF-3	352	1,72
	10 (E)	I-7	COF-3/II-2 (3:2)	352	2,14
25 .	11 (E)	I-4	COF-3/II-18 (1:1)	353	2,20
	12 (V)	I-8	COF-4	353	1,69
	13 (E)	I-8	P-5	353	2,07

COF-1 Polyester aus Adipinsäure, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol

COF-2
$$C_{11}H_{\overline{23}}C$$
 $C_{N(C_2H_5)}$

$$COF-3 \qquad O=P - \left(O - \left(CH_3\right)^3\right)$$

COF-4 Poly-tert.-butylacrylamid

Wie Tabelle 1 zeigt, wird die Absorption der erfindungsgemäßen UV-Absorber durch die erfindungsgemäßen Ölbildner gegenüber den konventionellen Ölbildnern COF-1 bis COF-4 um über 20 % verbessert.

Beispiel 2

30

40

45

Die Proben 1 bis 13 werden mit dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe mit 40 x 10⁶ lux-h bestrahlt. Bei allen Proben liegt der Rückgang von E(λ_{max}) zwischen 2 und 4 %, d.h. die erfindungsgemäßen Ölbildner führen nicht zu einer Verschlechterung der Lichtstabilität.

Beispiel 3

Ein mehrschichtiges farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt (Schichtaufbau A), indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgebracht wurden. Alle Mengenangaben beziehen sich auf 1 m², die Silbermenge ist als AgNO₃ angegeben:

```
Schicht 1
                    (Substratschicht)
                        0,10 g Gelatine
 10
                    (blauempfindliche Schicht):
      Schicht 2
                    blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurch-
                    messer 0,9 µm) aus 0,50 g AgNO3, mit
 15
                        1,25 g Gelatine
                        0,42 g Gelbkuppler XY-1
                       0,18 g Gelbkuppler XY-2
                        0,50 g Trikresylphosphat (TKP)
                        0,10 g Stabilisator XST-1
 20
                        0,70 mg Blausensibilisator XBS-1
                        0,30 mg Stabilisator XST-2
      Schicht 3
                   (Zwischenschicht)
 25
                        1,10 g Gelatine
                       0,06 g Oxformfänger XSC-1
                       0,06 g Oxformfänger XSC-2
                       0,12 g TKP
 30
     Schicht 4
                   (grünempfindliche Schicht)
                   grünempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurch-
                   messer 0,47 μm) aus 0,40 g AgNO<sub>3</sub>, mit
35
                       0,77 g Gelatine
                       0,41 g Magentakuppler XM-1
                       0,06 g Stabilisator XST-3
                       0,12 g Oxformfånger XSC-2
                       0,34 g Dibutylphthalat (DBP)
40
                       0,70 mg Grünsensibilisator XGS-1
                       0,50 mg Stabilisator XST-4
     Schicht 5
                  (UV-Schutzschicht)
45
                      0,95 g Gelatine
                      0,30 g UV-Absorber I-11
                      0,03 g Oxformfänger XSC-1
                      0,03 g Oxformfänger XSC-2
                      0,30 g TKP
50
     Schicht 6
                  (rotempfindliche Schicht)
                  rotempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurch-
                  messer 0,5 μm) aus 0,30 g AgNO<sub>3</sub>, mit
55
                      1,0 g Gelatine
                      0,46 g Cyankuppler XC-1
                      0,46 g TKP
                      0,03 mg Rotsensibilisator XRS-3
```

0,60 mg Stabilisator XST-5

Schicht 7 (UV-Schutzschicht)

0,30 g Gelatine

0,10 g UV-Absorber I-11

0,10 g TKP

Schicht 8 (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine

0,05 g Weißtöner XWT-1

0,07 g Beize (PVP)

1,20 mg Siliconöl

2,50 mg Abstandshalter (Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 µm)

0,30 g Härtungsmittel XH-1

Schichtaufbauten B bis J

Die Schichtaufbauten B bis J werden hergestellt wie Schichtaufbau A mit dem Unterschied, daß der UV-Absorber und der Ölbildner (TKP) in den Schichten 5 und 7 durch die in Tabelle 2 angegebenen ersetzt wurde. Bei den Schichtaufbauten E bis J wurden außerdem in der Schicht 2 die Gelbkuppler XY-1 und XY-2 sowie der Stabilisator XST-1 mengengleich durch XY-3 bzw. XST-6 sowie in der Schicht 4 der Magentakuppler XM-1 durch 0,20 g XM-2, der Oxformfänger XSC-2 durch 0,20 g Stabilisator XST-7 und der Stabilisator XST-3 durch 0,10 g XST-8 ausgetauscht, wie aus Tabelle 2 ersichtlich.

In Beispiel 3 verwendete Verbindungen:

25

5

10

15

35

30

40

45

50

$$XM-1 \qquad C_4H_9-t \qquad C_{12}H_{25} \qquad CI \qquad NN \qquad O$$

XM-2
$$\begin{array}{c}
\text{t-C}_{4}H_{9} \\
\text{N} \\
\text{N} \\
\text{NH} \\
\text{SO}_{2}C_{12}H_{25}
\end{array}$$

XC-1
$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{1}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

XBS-1 5 (CH₂)₃SO₃ (CH₂)₃SO₃ Et₃N⁺H 10 XGS-1 15 (CH₂)₃SO₃ (CH⁵)³20³. 20 K^{\star} XRS-1 25 30 XST-1 35 40 XST-2 45

23

NH-CO-CH₃

50

XST-3 5 10 XST-4 15 20 XST-5 25 30 XST-6 35 40 XST-7 45 он ` XST-8 50

24

XSC-1 OH C_8H_{17} -t

XSC-2 OH OC_6H_{13} OC_6H_{13}

XWT-1 $SO_{3}Na$ $NAOSO_{2}$ $(HOCH_{2}CH_{2})_{2}N$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{2}$ $NAOSO_{3}$ $NAOSO_{4}$ $NAOSO_{5}$ $NAOSO_{5}$

30 XH-1 SO₃

O=P $\left[\begin{array}{ccc} C_2H_5 \\ C_4H_9 \end{array}\right]_3$

45

50

5**5**

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial wird durch einen Stufenkeil belichtet. Dabei werden zusätzliche Filter in den Strahlengang der Belichtungseinheit gebracht, so daß der Keil bei einer optischen Dichte von D = 0,6 neutral erscheint. Das belichtete Material wird nach folgendem Schema verarbeitet:

Schritt Zeit Temperatur

Entwickeln 45 s 35° C

Bleichfixieren 45 s 35° C

Wässern 90 s 33° C

Farbentwicklerlösung (CD)

5		
	Tetraethylenglykol	20,0 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
	(N-Ethyl-N-(2-methansulfonamido)-ethyl)-4-amino-3-methylbenzolsulfat	5,0 g
10	Kaliumsulfit	0,2 g
	Kaliumcarbonat	30,0 g
	Polymaleinsäureanhydrid	2,5 g
15	Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 g
	Weißtöner (4,4'-Diaminostilbentyp)	2,0 g
	Kaliumbromid .	0,02 g
_	auffüllen mit Wasser auf 1000 ml, pH-Wert mit KOH oder H ₂ SO ₄ einstelle	n auf pH
20	= 10,2.	

25 <u>Bleichfixierlösung</u> (BX)

50

55

30	Ammoniumthiosulfat	75,0 g		
	Natriumhydrogensulfit ·	13,5 g		
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	45,0 g		
35	auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml, pH-Wert mit Ammoniak (25 %) oder Essigsäure auf pH 6,0 einstellen.			

Anschließend werden die Proben mit dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe mit 20 x 10^6 lux-h bestrahlt und anschließend der prozentuale Rückgang bestimmt (Tabelle 2).

Tabelle 2

(V = Vergleich, E = erfindungsgemäß) Schichtaufbau **UV-Absorber** Ölformer %-Dichterückgang bei der Anfangsdichte D = 1.0gb рp bg A (V) TKP 43 1-11 54 46 B (V) 1-16 COF-4 44 53 46 C (E) 1-11 TKP/II-10 (1:1) 39 47 41 D (E) 1-16 P-9 39 46 42 E (V) 1-3 DBP 35 53 43 F (V) 1-4 COF-1 34 53 42 G (E) 1-3 II-16 30 43 36 H (E) 1-3 P-10 32 44 38 1 (E) 1-4 COF-5/II-1 (1:1) 31 45 38 J(E) 1-4 P-1 32 45 39

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, werden die Dichterückgänge der Bildfarbstoffe bei der Bestrahlung durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Ölbildner merklich reduziert.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und darauf angeordnet mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weiteren nichtlichtempfindlichen Schichten, das in mindestens einer seiner Schichten einen UV-Absorber enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es in mindestens einer seiner lichtempfindlichen oder nicht-lichtempfindlichen Schichten eine Kombination aus mindestens einem UV-Absorber der folgenden allgemeinen Formel I und mindestens einem niedermolekularen oder polymeren säuregruppenhaltigen Ölbildner enthält:

$$(R^3)_n$$
 R^2
 $(R^1)_m$
 R^4
 (I)

worin bedeuten

R¹ und R³ H, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, -NR⁵-R⁶, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl;

R² H, Hydroxy, Halogen oder Alkyl;

R⁴ Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Aryloxy, Arylthio oder einen Rest der Formel

10

15

5

R⁵

H, Alkyl oder Aryl;

R⁶

H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfonyl;

m, n und o

(gleich oder verschieden) 1, 2, 3 oder 4,

und worin mehrere Reste R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind.

20

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare oder polymere Ölbildner der Formel II entspricht:

 $T-[R^{21}-(Q^1)_{p,q}-X^{21}-OH]$ (II)

25

worin bedeuten:

 X^{21}

30

35

40

H oder ein Segment eines Polymergerüstes;

 Q^1 und Q^2

-O- oder -NR²²-;

R²¹

Alkylen oder Arylen;

R²²

H, Alkyl oder Aryl;

p, q und r

(gleich oder verschieden) 0 oder 1.

 Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Absorber der Formel III entspricht:

55

worin bedeuten:

5

10

15

35

40

45

50

55

20 R³¹ H, Alkyl, Aryl oder Acyl;

R³², R³⁵ und R³⁸ Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio oder Acyl-

amino;

 R^{33} , R^{34} , R^{36} und R^{37} (gleich oder verschieden) H, -OH oder einen Rest wie R^{32} ;

s, t und u (gleich oder verschieden) 0, 1 oder 2.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Absorber der Formel I und der säuregruppenhaltige Ölbildner der Formel II in dem Aufzeichnungsmaterial in einer Gesamtmenge von jeweils 50 - 1.500 mg/m² enthalten sind.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination aus UV-Absorber der Formel I und säuregruppenhaltigem Ölbildner der Formel II mindestens in der vom Schichtträger am weitesten entfernten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht oder in einer vom Schichtträger noch weiter entfernten nicht-lichtempfindlichen Schicht enthalten ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 96 11 3618

9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokur der maßgeb	nents mit Angabe, soweit erforderlich, lichen Teile		etrifft sprucb	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL6)
X	1971	BA-GEIGY) 14.0ktober 1 - Seite 33, Zeile 18;	1-5		G03C1/815 G03C1/005 G03C7/392 G03C7/388
Y	Class A89, AN 95-2 XP002019602	ns Ltd., London, GB; 34486 (FUJI PHOTO FILM CO LTD)	1-5		
P,Y	US 5 462 846 A (YO 31.Oktober 1995 * Ansprüche 1,8 *	NEYAMA HIROYUKI)	1-5		
Y	1984 * Seite 6, Zeile 9 * Seite 26; Beispi		1-5		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
	US 4 203 716 A (CH * Anspruch 1; Beis	EN TSANG J) 20.Mai 1980 Diele 13,14 *	1-5		
	6.Dezember 1994	SHIRO MAMORU ET AL) 33 - Zeile 47; Anspruch	4,5		
İ	EP 0 553 964 A (EA LTD (GB)) 4 August * Seite 14, Zeile : * Seite 15, Zeile :	10 - 7eile 20 *	2		
		-/			
Der vor		de für alle Patentansprüche erstellt			
	Recherchesort	Abschlaßdatum der Recherche		-1.	Pritier
	DEN HAAG	27.November 1996		ומץ	losoph, L
X : von t Y : von t ander	ATEGORIE DER GENANNTEN i esonderer Bedeutung allein betrach esonderer Bedeutung in Verbindung ern Verbffentlichung derselben Kate tologischer Hintergrund	E: älteres Patentdok tet nach dem Anmeld mit einer D: in der Anmeldung	ument, ledatum gangefi len ange	iegende das jedo veröffe hrtes D führtes	Theorien oder Grundsätze ch erst am oder atlicht worden ist okument Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (PO4C03)

- O: nichtschriftliche Offenbarung
 P: Zwischenliteratur

& : Mitglied der gleichen Patentfamille, übereinstimmendes Dokument



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldun EP 96 11 3618

		GE DOKUMENTE			,
Kategorie	Kennzeichnung des Dokur der maßgeb	nents mit Angabe, soweit erforderli lichen Teile	ch, B	etrifft spruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	FR 2 107 077 A (AG * Anspruch 1; Beis	FA-GEVAERT) 5.Mai 19 piele 7-9 *	72 2		
A	DE 14 72 800 A (CI * Ansprüche 1,6,7	BA) 27.März 1969			
A	EP 0 571 935 A (FU 1.Dezember 1993 * Seite 9; Beispie * Ansprüche 1,19 *	JI PHOTO FILM CO LTD le P-39-P-42 *) 1-5		·
	,				
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
		,			
Der vor	liegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt			
	Recherchemort	Abschlaßdatum der Rocherche			Pritfer
	DEN HAAG	27.November 1	996	Phi	losoph, L
X : von b Y : von b ander A : techn O : nicht	ATEGORIE DER GENANNTEN i esonderer Bedeutung allein betrach esonderer Bedeutung in Verbindun; ern Veröffentlichung derselben Kate ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung chenitieratur	tet E: ilteres Pa nach dem g mit einer D: in der An- gorie L: aus anden	tentdokument, Anmeldedatum meldung angefi n Gründen ang ler gleichen Pa	das jedoc veröffen ihrtes Do eführtes I	heorien oder Grundsätze h erst am oder dicht worden ist kument lokument e, übereinstimmendes